

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Dezember 2003 (24.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/106528 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 18/40,
18/62, 18/76

Grüner Weg 10, 49448 Lemförde (DE). KREYEN-SCHMIDT, Martin [DE/DE]; Corveystrasse 22, 49393 Lohne (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05935

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Juni 2003 (06.06.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 26 414.7 13. Juni 2002 (13.06.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF POLYURETHANE FOAM MATERIALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYURETHAN-SCHAUMSTOFFEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polyurethane foam materials having a density of less than 200 g/l by reacting a) polyisocyanates with b) compounds that comprise at least two hydrogen atoms reactive with isocyanate groups, said polyisocyanates being aromatic diisocyanates or polyisocyanates while the compounds which comprise at least two hydrogen atoms reactive with isocyanate groups contain at least one acrylate polyol.

WO 03/106528 A1

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen mit einer Dichte von unter 200 g/l, durch Umsetzung von a) Polyisocyanaten mit b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen, wobei die Polyisocyanate a) aromatische Di- oder Polyisocyanate sind und die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) mindestens ein Acrylatpolyol enthalten.

Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen, insbesondere Polyurethan-Weich- und Halbhartschaumstoffen durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven

10 Wasserstoffatomen.

Polyurethan-Schaumstoffe sind seit langem bekannt und vielfach in der Literatur beschrieben. Ihre Herstellung erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von Isocyanaten mit Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen.

15 Als Isocyanate werden zumeist aromatische Di- und Polyisocyanate verwendet, wobei Isomere des Toluylendiisocyanats (TDI), Isomere des Diphenylmethandiisocyanats (MDI) sowie Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanat und Polymethylen-polyphenylen-polyisocyanaten (Roh-MDI) die größte technische Bedeutung haben.

Polyurethan-Schaumstoffe sind wie biologische Materialien einem Alterungsprozess unterworfen, der im allgemeinen mit zunehmender Zeit zu einer signifikanten Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften führt. Wesentliche Alterungseinflüsse sind beispielsweise Hydrolyse, Photooxidation und Thermooxidation, die zu Bindungsbrüchen in der Polymerkette führen. Bei Polyurethanskörpern führt speziell die Einwirkung von Feuchtigkeit und erhöhten Temperaturen zur hydrolytischen Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen. Auch starke Temperaturbelastung ohne zusätzliche verstärkte Feuchtigkeitseinwirkung kann zur Rückspaltung von Urethan- und Harnstoffbindungen führen. Diese Spaltung äußert sich nicht nur in einer signifikanten Verschlechterung der Gebrauchseigenschaften, sondern führt auch 35 zur Bildung von aromatischen Aminen wie Toluylendiamin (TDA) und Diaminodiphenylmethan (MDA).

40 Die Aminbildung wird von einer Reihe von Parametern beeinflusst. Besonders niedrige Indices führen auch ohne Alterung zu messbaren Gehalten an aromatischem Amin in Polyurethanen. Derart niedrige Indices werden vor allem bei sehr weichen, viskoelastischen Schaumstoffqualitäten verwendet, die gegen Wundliegen oder Wundsitzen, z.B. als Rollstuhlkissen verwendet werden. Ferner führen hohe Temperaturen, besonders in Kombination mit hoher Luftfeuchtigkeit, zur Spaltung der Urethan- und Harnstoffbindungen. 45 Derartige Bedingungen sind für einige spezielle Anwendungsgebiete von PUR-Weichschaumstoffen von Bedeutung. Ein Beispiel für solche

Spezialanwendungen stellen Krankenhausmatratzen dar, die einer Heißdampfsterilisierung unterzogen werden. Dabei kann es auch zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften kommen. Aus diesem Grund wird häufig die weniger drastische Heißdampf-
5 desinfektion nach DIN 13 014 (105°C; max. 10 min) durchgeführt. Ein weiteres Beispiel stellen Polstermöbel dar, die im Haushalt mit Heißdampfreinigern gereinigt werden. Abgesehen von diesen Spezialanwendungen ist jedoch beim bestimmungsgemäßen Gebrauch von Produkten aus PUR-Weich- und Halbhartschaumstoffen nicht mit
10 einer Belastung durch aromatische Amine zu rechnen.

Ein weiterer Parameter, der die Bildung aromatischer Amine und/oder auch die Alterungsbeständigkeit gegenüber Wärme- oder Feucht-Wärme-Bedingungen signifikant beeinflusst, ist die Art und
15 Menge der verwendeten Katalysatoren. Die in Polyurethansystemen enthaltenen, für die Urethanisierungs- und Treibreaktion notwendigen Katalysatoren katalysieren in erheblichem Maß auch die Rückspaltungsreaktion. Die Anwesenheit von Katalysatoren ist somit eine wesentliche Voraussetzung für die Spaltung der
20 Urethan- und Harnstoffbindungen. Darüber hinaus hängt das Ausmaß der Rückspaltung in hohem Maße von der Aktivität und der Art des Katalysators sowie davon ab, ob der Katalysator im System verbleibt oder aus dem Material migrieren kann. Insbesondere tertiäre Aminkatalysatoren mit reaktionsfähigen funktionellen
25 Gruppen wie OH- und NH₂-Gruppen beschleunigen die Aminbildung im Polyurethan durch Absenkung der Aktivierungsenergie für die Spaltreaktion erheblich. Die funktionellen Gruppen bewirken den Einbau der Katalysatoren in das entstehende Polyurethan-Netzwerk, und die damit hergestellten Produkte weisen den Vorteil ge-
30 ringerer Geruchs- und Foggingproblematik auf, die Katalysatoren können jedoch nach der Fertigstellung des Polyurethans nicht durch Diffusion entweichen. Dasselbe gilt für Rezepturen mit Polyolen, die mit primären oder sekundären Aminen als Startmoleküle hergestellt wurden und somit katalytisch aktive Zentren
35 besitzen, die im Schaum vorliegen. Derartige Polyole kommen in jüngster Zeit vermehrt zum Einsatz. Bei Schaumstoffen mit Aminkatalysatoren, die keine einbaufähigen funktionellen Gruppen enthalten, entweichen die Amine dagegen in der Regel bereits kurze Zeit nach der Fertigstellung, bzw. bei der Alterung des
40 Schaumes. Bei solchen Schaumstoffen führen z.B. starke hydrolytische Belastungen zu wesentlich geringeren Amingehalten und/oder auch zu einer geringeren Abnahme der Gebrauchseigenschaften während der Alterung.
45 Um bei Polyurethanwerkstoffen, vorzugsweise solchen, die mit niedrigen Indices, hergestellt werden oder die besonderen klimatischen Bedingungen ausgesetzt sind, die Freisetzung

aromatischer Amine zu vermindern und/oder die Alterungsbeständigkeit gegenüber Wärme- oder Feucht-Wärme-Bedingungen zu verbessern, war es notwendig, Additive zu finden, welche die Migration gebildeter aromatischer Amine aus dem Schaum oder 5 die Bildung aromatischer Amine unter klimatischer Belastung verhindern und/oder die Alterungsbeständigkeit gegenüber Wärme- oder Feucht-Wärme-Bedingungen verbessern.

Um entstandene aromatische Amine chemisch zu binden, sind eine 10 Reihe von Lösungen bekannt. So können gemäß DE 19919826-A1 α,β -ungesättigte Carbonsäurederivate eingesetzt werden. Diese Verbindungen sind häufig niedermolekular oder enthalten niedermolekulare Polymerisationsstabilisatoren und können daher zu unerwünschten Emissionen aus dem Schaumstoff beitragen. Ferner 15 können sie die Schaumstruktur (Grobzelligkeit) negativ beeinflussen. US 5990232 beschreibt die Verwendung ungesättigter Carbonylverbindungen, insbesondere Carbonsäuren, bei der Polyolherstellung mittels DMC-Katalysatoren. Diese ungesättigten Polyole werden zur Stabilisierung von Polymerpolyolen eingesetzt. 20 Gemäß US 4211847, GB 1565124 und DE-A 2946625 können sterisch gehinderte cycloaliphatische Monoisocyanate und Monothioisocyanate zur Reduktion aromatischer Amine in Polyurethanen verwendet werden. Nachteilig dabei ist der relativ hohe Preis dieser Produkte und ihr geringer Dampfdruck, der dazu führt, dass nicht 25 umgesetzte Anteile aus dem Schaum migrieren und eine Gesundheitsgefahr durch Auftreten freien Isocyanats darstellen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Polyurethan-Weich- und Halbhartschaumstoffe, insbesondere viskoelastische Polyurethan-30 Weich- und Halbhartschaumstoffe bereitzustellen, bei denen auch unter den Bedingungen der Feuchtlagerung die Bildung von freien aromatischen Aminen deutlich reduziert ist, die gute mechanische Eigenschaften aufweisen und/oder deren Alterungsbeständigkeit gegenüber Wärme- oder Feucht-Wärme-Bedingungen verbessert wird. 35

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass Polyurethanschaumstoffe, die mit Polyolen auf Basis von modifizierten Acrylat- oder Methacrylatmonomeren hergestellt wurden, nach Feuchtwärmelagerung deutlich niedrigere Gehalte an aromatischen Aminen auf-40 wiesen als Polyurethanschaumstoffe, die auf herkömmlichen Polyetherolen basierten, die in Hydroxylzahl und Molekulargewicht den auf modifizierten Acrylat- oder Methacrylatmonomeren basierenden Polyolen vergleichbar waren. Des Weiteren kann durch den Einsatz dieser auf Acrylat- oder Methacrylatmonomeren basierenden Polyole 45 eine Verbesserung der Alterungsbeständigkeit gegenüber Wärme- oder Feucht-Wärme-Bedingungen erzielt werden. Möglicherweise bewirken die erfindungsgemäß eingesetzten Acrylatpolyole eine

Hydrophobierung des Schaumstoffs, so dass ein hydrolytischer Abbau unter Freisetzung aromatischer Amine aufgrund einer verminderten Wasseraufnahme des Schaums zumindest teilweise unterdrückt wird. Alternativ ist unter feucht-warmen Bedingungen eine 5 anfängliche Hydrolyse der Acryl- oder Methacrylsäureesterseitenketten unter Generierung freier Säuregruppen denkbar. Diese Säuregruppen können dann im Schaum vorhandene Aminkatalysatoren protonieren und so deaktivieren. Diese protonierten Katalysatoren können dann im Schaum die Rückspaltung der Urethan- oder Harn- 10 stoffbindungen unter Freisetzung aromatischer Amine nicht mehr katalysieren, woraus geringere Gehalte an aromatischen Aminen in gealterten Schäumen und/oder geringere Abnahmen der mechanischen Eigenschaften nach Wärme- oder Feucht-Wärmealterung resultieren.

15 Gegenstand der Erfindung ist demzufolge ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen, vorzugsweise Polyurethan-Weich- und Halbhartschaumstoffen, insbesondere viskoelastischen Polyurethan-Weich- und Halbhartschaumstoffen, durch Umsetzung von

20 a) Polyisocyanaten mit

b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen,

25 wobei die Polyisocyanate a) aromatische Di- und/oder Polyisocyanate sind und die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) mindestens ein Acrylatpolyol enthalten.

30 Unter viskoelastischen Schaumstoffen werden Weich- und Halbhartschaumstoffe mit sehr geringer Rückprallelastizität, z.B. < 50 %, insbesondere < 40 % verstanden.

Gegenstand der Erfindung sind weiterhin Polyolmischungen, 35 enthaltend mindestens ein Acrylatpolyol und mindestens einen weiteren Alkohol, vorzugsweise einen mindestens difunktionellen Polyetheralkohol oder einen Polyesteralkohol.

Als Acrylatpolyole werden vorzugsweise niedermolekulare Acrylat- 40 polyole eingesetzt, das heißt solche, deren zahlenmittleres Molekulargewicht maximal 12000 g/mol, vorzugsweise maximal 8000 g/mol, besonders bevorzugt maximal 6000 g/mol und minimal 400 g/mol beträgt. Im folgenden werden die Bezeichnungen "Acrylatpolyole" und "Polyacrylatpolyole" synonym verwendet.

- Die erfindungsgemäß verwendeten Acrylatpolyole können durch Polymerisation von hydroxyfunktionalisierten (Meth)acrylaten, bevorzugt durch Copolymerisation von hydroxyfunktionalisierten (Meth)acrylaten mit nicht hydroxylfunktionellen (Meth)acrylaten hergestellt werden. Weiterhin können sie auch durch Copolymerisation der genannten Acrylat-Monomeren mit anderen aliphatischen oder aromatischen, ethylenisch ungesättigten Monomeren, wie zum Beispiel Ethen, Propen, Buten, Isobuten, Diisobuten, Acrylnitril, Acrylamid, Acrolein, Styrol, Methylstyrol, Divinylbenzol, Maleinsäureanhydrid, Vinylester von Carbonsäuren oder ungesättigten Carbonsäuren, wie zum Beispiel Maleinsäure, Fumarsäure oder Crotonsäure oder deren Derivaten, hergestellt werden.
- Derartige Copolymerisationen können in kontinuierlich oder diskontinuierlich betriebenen Reaktoren, beispielsweise Kesseln, Ringspaltreaktoren, Taylorreaktoren, Extrudern oder Rohrreaktoren, durchgeführt werden.
- Bevorzugt werden Reaktionsbedingungen gewählt, die zu Polymeren mit einem geringen Gehalt an Verunreinigungen führen. So wird bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Acrylatpolyole vorzugsweise ohne die Verwendung von Polymerisationsreglern gearbeitet.
- Vorzugsweise wird bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Acrylatpolyole bei Temperaturen oberhalb 160°C in Abwesenheit von Polymerisationsreglern und mit möglichst geringen Initiatorkonzentrationen polymerisiert. Die Prozessführung wird vorzugsweise so gewählt, dass am Ende der Umsetzung Acrylatpolyole mit mittleren Molmassen (M_n) von maximal etwa 12000 g/mol vorliegen.
- Bevorzugt geeignet sind Homopolymerivate aus Hydroxyalkyl(meth)-acrylaten oder Copolymerivate aus Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit nicht hydroxylfunktionellen (meth)acrylischen Monomeren. Insbesondere werden bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Acrylatpolyole halogenfreie Monomere eingesetzt.
- Die erfindungsgemäß verwendeten Acrylatpolyole werden insbesondere hergestellt durch Polymerisation von C_1 -bis C_8 -Hydroxy-alkyl(meth)acrylaten, wie z.B. Hydroxyethyl(meth)acrylat, Hydroxypropyl(meth)acrylat, Hydroxybutyl(meth)acrylat.
- Als acrylische Monomere ohne OH-Gruppen, die gegebenenfalls als Comonomere eingesetzt werden können, kommen insbesondere aliphatische, olefinische Doppelbindungen enthaltende Monomere

unterschiedlichster chemischer Struktur in Betracht, wie beispielsweise Alkene mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Ethen, Propen, Buten, Isobuten, oder Acrylnitril, Acrylamid, Acrolein, Maleinsäureanhydrid, Vinylester von Carbonsäuren oder ungesättigten Carbonsäuren, wie zum Beispiel Maleinsäure, Fumarsäure oder Crotonsäure oder deren Derivate, und besonders bevorzugt Alkyl(meth)acrylate mit C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen, beispielsweise n-Hexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)-acrylat, Methyl(meth)acrylat, Ethylhexyl(meth)acrylat und/oder Hexandioldi(meth)acrylat. Die genannten Monomere können einzeln oder in beliebigen Mischungen untereinander eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten Acrylatpolyole werden vorzugsweise durch Copolymerisation von C₁-bis C₈-Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit den oben beschriebenen nicht OH-funktionellen (meth)acrylischen Monomeren hergestellt, wobei die Kombination unterschiedlicher Hydroxyalkyl(meth)acrylate mit den nicht-funktionellen (Meth)acrylaten beliebig möglich ist. Vorzugsweise werden die OH-Gruppen enthaltenden Monomere in Konzentrationen von 2 bis 98 mol-%, besonders bevorzugt von 5 bis 95 mol-%, bezogen auf die eingesetzten Monomere, eingesetzt.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung werden die Acrylatpolyole durch Copolymerisation von C₁- bis C₈-Hydroxyalkyl(meth)acrylaten mit Alkyl(meth)acrylaten mit C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen hergestellt.

Die zahlenmittleren Molmassen (M_n) der erfindungsgemäß verwendeten Acrylatpolyole liegen besonders bevorzugt zwischen 1000 und 6000 g/mol, die mittleren OH-Funktionalitäten zwischen 1,8 und 20 und die OH-Zahlen zwischen 15 und 500 mg KOH/g. Bei höheren Molekulargewichten und besonders bei höheren OH-Funktionalitäten sind die Acrylatpolyole zu hochviskos oder 35 fest und lassen sich daher nur schwer in Polyurethansystemen verarbeiten.

Die Polyacrylalkohole werden vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 100, vorzugsweise 0,5 bis 50 und besonders bevorzugt von 40 1 bis 30 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b), eingesetzt.

Als Verbindung mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen b), 45 die zusammen mit den erfindungsgemäß verwendeten Acrylatpolyolen eingesetzt werden können, kommen insbesondere Polyesteralkohole und vorzugsweise Polyetheralkohole mit einer mittleren

Funktionalität von 2 bis 8, insbesondere von 2 bis 6, vorzugsweise von 2 bis 4 und einem mittleren Molekulargewicht im Bereich von 400 bis 10000 g/mol, vorzugsweise 1000 bis 8000 g/mol, in Betracht.

5

Die Polyetheralkohole können nach bekannten Verfahren, zumeist durch katalytische Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid und/oder Propylenoxid, an H-funktionelle Startsubstanzen, oder durch Kondensation von Tetrahydrofuran, hergestellt werden. Als H-funktionelle Startsubstanzen kommen insbesondere mehrfunktionelle Alkohole und/oder Amine zum Einsatz. Bevorzugt eingesetzt werden Wasser, zweiwertige Alkohole, beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, oder Butandiole, dreiwertige Alkohole, beispielsweise Glycerin oder Trimethylolpropan, sowie höherwertige Alkohole, wie Pentaerythrit, Zuckeralkohole, beispielsweise Saccharose, Glucose oder Sorbit. Bevorzugt eingesetzte Amine sind aliphatische Amine mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Ethyldiamin, Diethylenetriamin, Propyldiamin, sowie Aminoalkohole, wie Ethanolamin, Diethanolamin oder Triethanolamin. Als Alkylenoxide werden vorzugsweise Ethylenoxid und/oder Propylenoxid eingesetzt, wobei bei Polyetheralkoholen, die für die Herstellung von Polyurethan-Weichschäumen verwendet werden, häufig am Kettenende ein Ethylenoxidblock angelagert wird. Als Katalysatoren bei der Anlagerung der Alkylenoxide kommen insbesondere basische Verbindungen zum Einsatz, wobei hier das Kaliumhydroxid die größte technische Bedeutung hat. Wenn der Gehalt an ungesättigten Bestandteilen in den Polyetheralkoholen gering sein soll, können als Katalysatoren auch Multimetallcyanidverbindungen, sogenannte DMC-Katalysatoren, eingesetzt werden.

Zur Herstellung von viskoelastischen Weichschäumen und Integral-schäumen werden insbesondere zwei- und/oder dreifunktionelle Polyetheralkohole eingesetzt.

35

Bevorzugt werden zur Herstellung von Weich- und Halbhartschaumstoffen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zwei- und/oder dreifunktionelle Polyetheralkohole eingesetzt, die primäre Hydroxylgruppen aufweisen, insbesondere solche mit einem Ethylenoxidblock am Kettenende oder solche, die nur auf Ethylenoxid basieren.

Zu den Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen gehören auch die Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel, die gegebenenfalls mitverwendet werden können. Als Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel werden vorzugsweise 2- und 3-funktionelle Alkohole mit Molekulargewichten unter 400 g/mol, insbesondere im Bereich von 60 bis 150 g/mol, ver-

wendet. Beispiele sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Diethylen-
glykol, Butandiol-1,4, Glycerin oder Trimethylolpropan. Als
Vernetzungsmittel können auch Diamine eingesetzt werden. Falls
Kettenverlängerungs- und Vernetzungsmittel eingesetzt werden,
5 beträgt deren Menge vorzugsweise bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf
das Gewicht der Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasser-
stoffatomen.

Als Polyisocyanate können die üblichen und bekannten aromatischen
10 Di- und Polyisocyanate einzeln oder in beliebigen Gemischen
untereinander eingesetzt werden. Beispiele für aromatische
Di- oder Polyisocyanate sind 2,4-Toluylendiisocyanat (2,4-TDI),
2,6-Toluylendiisocyanat (2,6-TDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat
(2,4'-MDI), 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (4,4'-MDI), Poly-
15 phenylpolymethylenpolyisocyanate, wie sie durch Kondensation
von Anilin und Formaldehyd und anschließende Phosgenierung herge-
stellt werden (Polymer-MDI), p-Phenylendiisocyanat, Toluidindi-
socyanat, Xylylendiisocyanat oder 1,5-Naphthylendiisocyanat
(NDI).
20

Vorzugsweise werden gemeinsam mit oder an Stelle von diesen mono-
meren Isocyanaten oder deren Gemischen daraus hergestellte Oligo-
oder Polyisocyanate, sogenannte Prepolymere, insbesondere auf
Basis von TDI und MDI, eingesetzt. Diese Oligo- oder Polyiso-
cyanate lassen sich aus den genannten Di- oder Polyisocyanaten
25 oder deren Mischungen und gegebenenfalls Mono- oder Polyalkoholen
durch Verknüpfung mittels Urethan-, Allophanat-, Harnstoff-,
Biuret-, Uretdion-, Amid-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Ureton-
imin-, Oxadiazintrion- oder Iminooxadiazindion-Strukturen her-
30 stellen. Vorzugsweise werden hier Urethan-, Allophanat-, Carbodi-
imid-, Uretonimin-, Biuret- oder Isocyanuratgruppen aufweisende
Polymere aus TDI oder MDI sowie gegebenenfalls Mono- oder Poly-
alkohole verwendet.

35 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können weitere
Einsatzstoffe, insbesondere Katalysatoren, Treibmittel sowie
Hilfs- und/oder Zusatzstoffe mitverwendet werden, zu denen im
einzelnen folgendes zu sagen ist:

40 Als Katalysatoren für die Herstellung der erfindungsgemäßen Poly-
urethan-Schaumstoffe werden die üblichen und bekannten Polyure-
thanbildungskatalysatoren eingesetzt, beispielsweise organische
Zinnverbindungen, wie Zinndiacetat, Zinndioctoat, Dibutylzinn-
dilaurat, und/oder stark basische Amine wie Diazabicyclooctan,
45 Diazabicyclonanon, Diazabicycloundecan, Triethylamin, Penta-
methyldiethylentriamin, Tetramethyldiaminoethylether, Imidazole
oder vorzugsweise Triethylendiamin oder Bis(N,N-Dimethylamino-

ethyl)ether. Weiterhin werden Carbonsäuresalze, wie z.B. Kaliumacetat, Cäsiumacetat oder Tetraalkylammoniumsalze von Carbonsäuren eingesetzt. In letzter Zeit kommen verstärkt einbaubare Katalysatoren zum Einsatz, die funktionelle Gruppen wie 5 Hydroxyl-, primäre oder sekundäre Amino- oder andere Gruppen enthalten, die mit Isocyanaten reagieren können, zum Einsatz. Diese Katalysatoren werden kovalent in die Polyurethanmatrix eingebunden und können nicht aus dem Schaum emittieren, was zu geringerem Geruch und allgemein geringeren Emissionen beiträgt, wie 10 es aktuell vom Markt gefordert wird. Beispiele für solche bevorzugten, einbaubaren Katalysatoren sind 3-Aminopropylimidazol, N,N,N'-Trimethyl-N'-hydroxyethylbisaminoethylether, 6-Dimethylamino-1-hexanol, N-(2-Hydroxypropyl)imidazol, Bis(dimethylamino-propyl)amin oder 2-(2-(N,N-Dimethylamino)ethoxy)ethanol oder z.B. 15 die kommerziell erhältlichen Katalysatoren Dabco NE 200, Dabco NE 1060. Die Katalysatoren werden vorzugsweise in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Als Treibmittel zur Herstellung der Polyurethan-Schaumstoffe wird 20 bevorzugt Wasser eingesetzt, das mit den Isocyanatgruppen unter Freisetzung von Kohlendioxid reagiert. Gemeinsam mit oder an Stelle von Wasser können auch physikalisch wirkende Treibmittel, beispielsweise Kohlendioxid, Kohlenwasserstoffe, wie n-, iso- oder Cyclopantan, Cyclohexan oder halogenierte Kohlenwasser- 25 stoffe, wie Tetrafluorethan, Pentafluorpropan, Heptafluorpropan, Pentafluorbutan, Hexafluorbutan oder Dichlormonofluorethan, eingesetzt werden. Die Menge des physikalischen Treibmittels liegt dabei vorzugsweise im Bereich zwischen 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, die Menge an Wasser vorzugsweise im 30 Bereich zwischen 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%.

Als Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe werden beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Schaumstabilisatoren, Zellregler, äußere und innere Trennmittel, Füllstoffe, Flammenschutzmittel, 35 Pigmente, Hydrolyseschutzmittel sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen eingesetzt.

Bei der technischen Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen ist es üblich, die Verbindungen mit mindestens zwei aktiven 40 Wasserstoffatomen b) und die weiteren Einsatzstoffe sowie Hilfs- und/oder Zusatzstoffe vor der Umsetzung zu einer sogenannten Polyolkomponente zu vereinigen.

10

Weitere Angaben über die verwendeten Ausgangsstoffe finden sich beispielsweise im Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane, herausgegeben von Günter Oertel, Carl-Hanser-Verlag, München, 3. Auflage 1993.

5

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane werden die organischen Polyisocyanate a) mit den Verbindungen mit mindestens zwei aktiven Wasserstoffatomen b) sowie den genannten Treibmitteln, Katalysatoren und Hilfs- und/oder Zusatzstoffen (Polyolkomponente) zur Reaktion gebracht, wobei die erfindungsgemäß verwendeten Acrylatpolyole vorzugsweise der Polyolkomponente zugesetzt werden.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane werden Isocyanat- und Polyolkomponente in einer solchen Menge zusammengebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von Isocyanatgruppen zur Summe der aktiven Wasserstoffatome, auch als Index bezeichnet, 0,6 bis 1,4, vorzugsweise 0,7 bis 1,2 beträgt. Wie aufgeführt, werden sehr weiche Schaumstoffe mit viskoelastischen Eigenschaften vorzugsweise bei einem Index im Bereich zwischen 0,45 bis 1,0, bevorzugt 0,55 bis 0,95, besonders bevorzugt 0,6 bis 0,9 hergestellt.

Die Herstellung der Polyurethan-Schaumstoffe erfolgt vorzugsweise nach dem one-shot-Verfahren, beispielsweise mit Hilfe der Hochdruck- oder Niederdrucktechnik. Die Schaumstoffe können in offenen oder geschlossenen metallischen Formwerkzeugen oder durch das kontinuierliche Auftragen des Reaktionsgemisches auf Bandstraßen zur Erzeugung von Schaumblöcken hergestellt werden.

30

Besonders vorteilhaft ist es, nach dem sogenannten Zwei-komponentenverfahren zu arbeiten, bei dem, wie oben ausgeführt, eine Polyol- und eine Isocyanatkomponente hergestellt und verschäumt werden. Die Komponenten werden vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich zwischen 15 bis 120°C, vorzugsweise 20 bis 80°C vermischt und in das Formwerkzeug beziehungsweise auf die Bandstraße gebracht. Die Temperatur im Formwerkzeug liegt zumeist im Bereich zwischen 15 und 120°C, vorzugsweise zwischen 30 und 80°C.

40

Die erfindungsgemäß eingesetzten Acrylatpolyole erlauben die Herstellung von elastischen und viskoelastischen Weich- und Halbhartschaumstoffen mit Raumgewichten unter 200 g/l und hervorragenden mechanischen Eigenschaften, z.B. einer sehr guten Dehnung, Zugfestigkeit und Härte. Überraschenderweise kann durch den Einsatz der Acrylatpolyole die Rückprallelastizität der Poly-

urethan-Schaumstoffe verringert werden, so dass die erwünschten viskoelastischen Eigenschaften noch verstärkt werden.

Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert
5 werden.

In Tabelle 1 sind Polyacrylatpolyole dargestellt, die zur Herstellung der erfindungsgemäßen Schaumstoffe eingesetzt werden können.

10

Tabelle 1: Beispiele für Polyacrylatpolyole

	Polyacrylat Nr.	Zusammensetzung Monomere (mol-%)	Zahlen-mittlere Molmasse (g/mol)	Mittlere Funktionalität bzgl. OH	OH-Zahl (mg KOH/g)
15	1	HEA / BA 6 : 94	5090	2,5	28
	2	HEA / BA 15 : 85	2100	2,6	72
20	3	HEA / BA / EHA 10 : 87,5 : 2,5	2950	2,5	48
	4	HEA / BA / EHA 10 : 75 : 15	2900	2,5	48
25	5	HEA / BA 25 : 75	1890	4,1	121
	6	HEA / BA 5,3 / 94,7	4960	2,3	26
	7	HEA / BA / EHA 6 : 84 : 10	3900	2,6	29

30 BA: n-Butylacrylat

HEA: 2-Hydroxyethylacrylat

EHA: 2-Ethylhexylacrylat

Die Beschreibung der übrigen zur Herstellung der Polyurethan-
35 Schaumstoffe eingesetzten Ausgangsstoffe erfolgt unten.

Um Bedingungen zu simulieren, wie sie bei Spezialanwendungen, bei denen Polyurethanwerkstoffe hydrolytischen Belastungen ausgesetzt sind, auftreten und, um Schaumstoffe mit messbaren Gehalten an
40 aromatischen Aminen zu erhalten, wurden die hergestellten Schaumstoffe einer Feuchtwärmelagerung unterzogen. Hierzu wurden jeweils Probenwürfel der Kantenlänge 3 cm bei 90 % relativer Luftfeuchtigkeit und 90°C für 72 Stunden in einem Klimaschrank gelagert. Die anschließende Extraktion der gebildeten aromatischen
45 Amine wurde mittels einer von Prof. Skarping, Universität Lund, entwickelten Methode durchgeführt. Hierzu wird der Schaum in 10 ml Essigsäure (w = 1 Gew.-%) 10 mal ausgedrückt. Die Essigsäure

12

wurde bei zusammengedrückter Schaumprobe in einen 50-ml-Meßkolben überführt. Der Vorgang wird zweimal wiederholt und der Meßkolben anschließend bis zur Messmarke mit Essigsäure ($w = 1$ Gew.-%) aufgefüllt. Anschließend wurde der MDA-Gehalt der vereinigten
5 Extrakte mittels Kapillarelektrophorese mit UV-Detektion (Gerätetyp: Biofocus 3000, Messung der Peakflächen und Vergleich mit Imidazol als internem Standard) bestimmt. Die Nachweisgrenze der kapillarelektrophoretischen Bestimmung beträgt 1 ppm. Die in den Beispielen angegebenen MDA-Gehalte entsprechen den Absolut-
10 gehalten des gebildeten MDA im PUR-Schaum.

Formweichschäume: Verringerung des Gehaltes an aromatischen Aminen nach Feuchtwärmelagerung:

15 Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Zur Herstellung eines Polyurethan-Formweichschaums wurden
750 g einer Polyolkomponente aus 97 Gew.-Teilen Lupranol® 2090
(Elastogran GmbH), 3 Gew.-Teilen Lupranol® 2047 (Elastogran
20 GmbH), 3,31 Gew.-Teilen Wasser, 0,22 Gew.-Teilen Triethylendi-
amin, 0,14 Gew.-Teilen Lupragen® N 206 (BASF Aktiengesellschaft),
0,5 Gew.-Teilen Tegostab® B 8631 (Goldschmidt AG) mit 350 g einer
Isocyanatkomponente aus 42 Gew.-Teilen Lupranat® M 20 W (Polymer-
MDI, Elastogran GmbH) und einem Gemisch aus 2,4'- und 4,4'-MDI
25 (11 Gew.-Teile Lupranat® ME und 47 Gew.-Teile Lupranat® MI,
Elastogran GmbH) bei einem Index von 0,9 vermischt und das
aufschäumende Gemisch in eine auf 53°C temperierte Aluminium-
form mit den Maßen 40 cm x 40 cm x 10 cm gegeben.
30 Der resultierende Schaumstoff enthielt ungealtert keine nach-
weisbaren Mengen an MDA und nach Feuchtwärmealterung 32 ppm
4,4'-MDA und 78 ppm 2,4'-MDA.

Beispiel 2 (Erfindungsgemäß)

35

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass in der Polyolkomponente anstelle von Lupranol® 2090 97 Gew.-Teile des Acrylatpolyols 1 aus Tabelle 1 verwendet wurden. Die Ver-
schäumung erfolgte ebenfalls bei einem Index von 0,9.

40

Der resultierende Schaumstoff enthielt ungealtert keine nach-
weisbaren Mengen an MDA und nach Feuchtwärmealterung 6 ppm
4,4'-MDA und 20 ppm 2,4'-MDA.

45

13

Es wurde gezeigt, daß der MDA-Gehalt des gealterten Schaums durch Einsatz des erfindungsgemäßen Acrylatpolyols deutlich reduziert werden konnte.

5 Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

Es erfolgte die Herstellung eines Polyurethan-Formweichschaums durch Vermischen von 750 g einer Polyolkomponente wie in Vergleichsbeispiel 1, bei der jedoch an Stelle von Triethylendiamin 10 0,8 Gew.-Teile 3-Aminopropylimidazol und an Stelle von 0,14 Gew.-Teilen 0,8 Gew.-Teile Lupragen® N 206 verwendet wurden, mit 360 g der Isocyanatkomponente aus Vergleichsbeispiel 1 (Index = 1,0) und Überführen des aufschäumenden Gemisches in eine auf 53°C temperierte Aluminiumform der Maße 40 cm x 40 cm x 10 cm.

15

Der resultierende Schaumstoff enthielt ungealtert keine nachweisbaren Mengen an MDA und nach Feuchtwärmealterung 397 ppm 4,4'-MDA und 687 ppm 2,4'-MDA.

20 Beispiel 4 (Erfindungsgemäß)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 3 (Index=1,0) mit dem Unterschied, dass in der Polyolkomponente 48,5 Teile des Acrylatpolyols 1 aus Tabelle 1 und nur 48,5 Teile Lupranol® 2090 25 verwendet wurden.

Der resultierende Schaumstoff enthielt ungealtert keine nachweisbaren Mengen an MDA und nach Feuchtwärmealterung 58 ppm 4,4'-MDA und 127 ppm 2,4'-MDA.

30

Der MDA-Gehalt des gealterten Schaums konnte also durch Einsatz des erfindungsgemäßen Acrylatpolyols deutlich reduziert werden.

Blockweichschäume: Verringerung des Gehaltes an aromatischen 35 Aminen nach Feuchtwärmelagerung:

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

Zur Herstellung eines Polyurethan-Blockweichschaums wurden 40 441 g einer Polyolkomponente aus 100 Gew.-Teilen Lupranol® 2080 (Elastogram GmbH), 2,7 Gew.-Teilen Wasser, 0,63 Gew.-Teilen Tegostab® BF 2370 und 0,17 Gew.-Teilen Kosmos® 29 (Goldschmidt AG), 0,09 Gew.-Teilen Lupragen® N 201 und 0,04 Teilen Lupragen® N 101 (BASF Aktiengesellschaft) mit 159 g Toluylendiisocyanat 45 (Isomerengemisch 80/20, Lupranat® T 80, Elastogram GmbH) bei einem Index von 1,1 vermischt und das aufschäumende Gemisch in

eine oben offene Pappschachtel mit den Maßen 22 cm x 22 cm x 22 cm gegeben.

Der resultierende Schaumstoff enthielt ungealtert keine nachweisbaren Mengen an TDA und nach Feuchtwärmealterung 33 ppm 2,4-TDA und 9 ppm 2,6-TDA.

Beispiel 6 (Erfindungsgemäß)

10 Es wurde verfahren wie in Beispiel 5 mit dem Unterschied, dass in der Polyolkomponente 50 Teile Lupranol 2080 und 50 Teile des Acrylatpolyols 3 (Tabelle 1) verwendet wurden. Die Verschäumung erfolgte ebenfalls bei einem Index von 1,1.

15 Der resultierende Schaumstoff enthielt ungealtert keine nachweisbaren Mengen an TDA und nach Feuchtwärmealterung 20 ppm 2,4-TDA und 7 ppm 2,6-TDA.

Der TDA-Gehalt des gealterten Schaums konnte also durch Einsatz 20 des erfindungsgemäßen Acrylatpolyols deutlich reduziert werden.

Beispiel 7 (Erfindungsgemäß)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 5 mit dem Unterschied, 25 dass in der Polyolkomponente nur 1,7 Teile Lupranol 2080 und 98,3 Teile des Acrylatpolyols 3 (Tabelle 1) verwendet wurden. Die Verschäumung erfolgte ebenfalls bei einem Index von 1,1.

Der resultierende Schaumstoff enthielt ungealtert keine nachweisbaren Mengen an TDA und nach Feuchtwärmealterung 11 ppm 2,4-TDA und 4 ppm 2,6-TDA.

Der TDA-Gehalt des gealterten Schaums konnte also durch Einsatz 35 des erfindungsgemäßen Acrylatpolyols deutlich reduziert werden.

Beispiel 8 (Erfindungsgemäß)

Es wurde verfahren wie in Beispiel 5 mit dem Unterschied, dass in der Polyolkomponente 70 Teile Lupranol 2080 und 30 Teile des 40 Acrylatpolyols 6 (Tabelle 1) verwendet wurden. Die Verschäumung erfolgte ebenfalls bei einem Index von 1,1.

Der resultierende Schaumstoff enthielt ungealtert keine nachweisbaren Mengen an TDA und nach Feuchtwärmealterung 13 ppm 45 2,4-TDA und 3 ppm 2,6-TDA.

15

Der TDA-Gehalt des gealterten Schaums konnte also durch Einsatz des erfindungsgemäßen Acrylatpolyols deutlich reduziert werden.

Beispiel 9 (Erfindungsgemäß)

5

Es wurde verfahren wie in Beispiel 5 mit dem Unterschied, dass in der Polyolkomponente 30 Teile Lupranol 2080 und 70 Teile des Acrylatpolyols 6 (Tabelle 1) verwendet wurden. Die Verschäumung erfolgte ebenfalls bei einem Index von 1,1.

10

Der resultierende Schaumstoff enthielt ungealtert keine nachweisbaren Mengen an TDA und nach Feuchtwärmealterung 10 ppm 2,4-TDA und 3 ppm 2,6-TDA.

15 Der TDA-Gehalt des gealterten Schaums konnte also durch Einsatz des erfindungsgemäßen Acrylatpolyols deutlich reduziert werden.

Beispiel 10 (Erfindungsgemäß)

20 Es wurde verfahren wie in Beispiel 5 mit dem Unterschied, dass in der Polyolkomponente nur 1,7 Teile Lupranol 2080 und 98,3 Teile des Acrylatpolyols 6 (Tabelle 1) verwendet wurden. Die Verschäumung erfolgte ebenfalls bei einem Index von 1,1.

25 Der resultierende Schaumstoff enthielt ungealtert keine nachweisbaren Mengen an TDA und nach Feuchtwärmealterung 9 ppm 2,4-TDA und 3 ppm 2,6-TDA.

Der TDA-Gehalt des gealterten Schaums konnte also durch Einsatz 30 des erfindungsgemäßen Acrylatpolyols deutlich reduziert werden.

Einstellung von Viskoelastizität bzw. Rückprallelastizität bei viskoelastischen Blockweichschäumen

35 Im Vergleich zu dem Standard-System (Vergleichsbeispiel 11) vermindert die Zugabe von Acrylatpolyolen deutlich die Rückprall-elastizität der Schaumstoffe.

Beispiel 11 (Vergleichsbeispiel)

40

Es wurde ein Polyurethan-Weichschaum durch Vermischen von 1000 g einer Polyolkomponente aus 100 Gew.-Teilen Lupranol® 2080 (Elastogran GmbH), 2,65 Gew.-Teilen Wasser, 0,25 Gew.-Teilen Lupragen® N 101 (BASF Aktiengesellschaft), 0,04 Gew.-Teilen

45 Lupragen® N 206 (BASF Aktiengesellschaft), 0,2 Gew.-Teilen Kosmos® 29 (Goldschmidt AG) 0,8 Gew.-Teilen Tegostab® BF 2370 (Goldschmidt AG) mit 374 g Toluylendiisocyanat (Isomerengemisch

16

80/20, Lupranat® T 80, Elastogran GmbH), Index = 1,15, und Überführen des aufschäumenden Gemisches in eine oben offene Kiste mit den Maßen 40 cm x 40 cm x 40 cm hergestellt.

- 5** Die Rückprallelastizität des resultierenden Schaumes ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 12 (Erfindungsgemäß)

- 10** Es wurde verfahren wie in Beispiel 11 mit dem Unterschied, dass in der Polyolkomponente 5 Teile des Acrylatpolyols 2 aus Tabelle 1 und 95 Teile Lupranol 2080 verwendet wurden. Die Verschäumung erfolgte ebenfalls bei einem Index von 1,15.

- 15** Die Rückprallelastizität ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 13 (Erfindungsgemäß)

- 20** Es wurde verfahren wie in Beispiel 11 mit dem Unterschied, dass in der Polyolkomponente 10 Teile des Acrylatpolyols 2 aus Tabelle 1 und 90 Teile Lupranol 2080 verwendet wurden. Die Verschäumung erfolgte ebenfalls bei einem Index von 1,15.

- 25** Die Rückprallelastizität ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 14 (Erfindungsgemäß)

- 30** Es wurde verfahren wie in Beispiel 11 mit dem Unterschied, dass in der Polyolkomponente 20 Teile des Acrylatpolyols 2 aus Tabelle 1 und 80 Teile Lupranol 2080 verwendet wurden. Die Verschäumung erfolgte ebenfalls bei einem Index von 1,15.

- 35** Die Rückprallelastizität ist in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2:

Schaum aus:	Rückprall-elastizität	Dichte
Beispiel 11	51 %	36,6 kg/m ³
Beispiel 12	43 %	35,5 kg/m ³
Beispiel 13	33 %	34,9 kg/m ³
Beispiel 14	22 %	32,7 kg/m ³

Wie Tabelle 2 zeigt, kann bei konventionellen Blockschäumen vergleichbarer Dichte durch Zugabe eines geeigneten Acrylatpolyols die Elastizität deutlich abgesenkt werden, so dass viskoelastische Schaumstoffe entstehen.

5

Halbhartschäume: Verbesserung der Alterungsbeständigkeit

Beispiel 15 (Vergleichsbeispiel)

- 10 Zur Herstellung eines Polyurethan-Halbhartschaums wurden eine Polyolkomponente aus 92 Gew.-Teilen Lupranol® 2090 (Elastogran GmbH), 8 Gew.-Teilen Polyol PP50 (Perstorp AB), 2 Gew.-Teilen eines Amin gestarteten Polyoxypropylendiol, Hydroxyzahl: 250, 2,81 Gew.-Teilen Wasser, 0,26 Gew.-Teilen Jeffcat® ZF10 (Huntsman Corporation), 0,26 Gew.-Teilen Kaliumacetat (47%ig in Ethylen-glykol) mit einer Isocyanatkomponente bestehend aus einer Mischung aus 31,5 Gew.-Teilen Lupranat® M 20 W (Polymer-MDI, Elastogran GmbH) und 68,5 Gew.-Teilen eines Prepolymers (NCO-Gehalt: 26 %) aus Lupranat® MM103, Lupranat® ME (Elastogran GmbH) und Tripropylenglykol bei einem Index von 0,97 vermischt und das aufschäumende Gemisch in eine auf 44°C temperierte Aluminiumform mit den Maßen 20 cm x 20 cm x 4 cm gegeben und ein Kissen mit der Dichte 95 kg/m³ erhalten.
- 25 Die prozentuale Abnahme der Reißfestigkeit bzw. der Dehnung nach Wärmelagerung (7 Tage 140°C) betrug 35 % bzw. 60 %. Die prozentuale Abnahme der Stauchhärte bei 40 % Stauchung betrug nach Feucht-Wärme-Lagerung (5 h 120°C bei 100 % Luftfeuchtigkeit, 3 Zyklen) 53 %.

30

Beispiel 16 (Erfindungsgemäß)

- Es wurde verfahren wie in Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass in der Polyolkomponente anstelle von 92 Gew.-Teilen Lupranol® 2090 35 61 Gew.-Teile Lupranol® 2090 und 31 Gew.-Teile des Acrylatpolyols 7 aus Tabelle 1 verwendet wurden. Des weiteren wurde der Gehalt des Polyols PP50 von 8 Gew.-Teile auf 2 Gew.-Teile reduziert und zusätzlich 0,25 Teile Tegostab® BF 2370 (Goldschmidt AG) eingesetzt. Die Dichte des resultierenden Kissens betrug 77 kg/m³.
- 40 Die prozentuale Abnahme der Reißfestigkeit bzw. der Dehnung nach Wärmelagerung (7 Tage 140°C) betrug 18 % bzw. 14 %. Die prozentuale Abnahme der Stauchhärte bei 40 % Stauchung betrug nach Feucht-Wärme-Lagerung (5 h 120°C bei 100 % Luftfeuchtigkeit, 45 3 Zyklen) 37 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen
5 mit einer Dichte von unter 200 g/l, durch Umsetzung von
 - a) Polyisocyanaten mit
 - b) Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen
10 reaktiven Wasserstoffatomen,
dadurch gekennzeichnet, dass die Polyisocyanate a)
aromatische Di- oder Polyisocyanate sind und die Ver-
bindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen
15 reaktiven Wasserstoffatomen b) mindestens ein Acrylat-
polyol enthalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylatpolyole ein mittleres Molekulargewicht Mn von maximal
20 12000 g/mol aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylatpolyole ein mittleres Molekulargewicht Mn von maximal
25 8000 g/mol aufweisen.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylatpolyole ein mittleres Molekulargewicht Mn von maximal
6000 g/mol aufweisen.
- 30 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylatpolyole durch Polymerisation von hydroxyfunktionalisierten (Meth)acrylaten hergestellt werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
35 Acrylatpolyole durch Copolymerisation von hydroxyfunktionalisierten (Meth)acrylaten mit nicht hydroxyfunktionellen, olefinische Doppelbindungen enthaltenden Monomeren hergestellt werden.
- 40 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylatpolyole durch Copolymerisation von hydroxyfunktionalisierten (Meth)acrylaten mit Ethen, Propen, Buten, Isobuten, Diisobuten, Acrylnitril, Acrylamid, Acrolein, Styrol, Methylstyrol, Divinylbenzol, Maleinsäureanhydrid, Vinylester von
45 Carbonsäuren oder ungesättigten Carbonsäuren, wie zum Bei-

spiel Maleinsäure, Fumarsäure oder Crotonsäure oder deren Derivaten, hergestellt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylatpolyole durch Copolymerisation von hydroxyfunktionalisierten (Meth)acrylaten mit nicht hydroxylfunktionellen (Meth)acrylaten hergestellt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylatpolyole durch Polymerisation von C₁-bis C₈-Hydroxy-alkyl(meth)acrylaten hergestellt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylatpolyole durch Copolymerisation von C₁-bis C₈-Hydroxy-alkyl(meth)acrylaten mit Alkyl(meth)acrylaten mit C₁- bis C₁₀-Alkylgruppen hergestellt werden.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b) mindestens ein Acrylatpolyol und mindestens einen Polyetheralkohol oder Polyesteralkohol enthalten.
12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Acrylatpolyole in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b), eingesetzt werden.
13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Acrylatpolyole in einer Menge von 0,5 bis 40 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b), eingesetzt werden.
14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Acrylatpolyole in einer Menge von 1 bis 30 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Verbindungen mit mindestens zwei mit Isocyanatgruppen reaktiven Wasserstoffatomen b), eingesetzt werden.
15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyisocyanate a) Toluylendiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Polyphenylpolymethylenpolyisocyanat, Phenylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat,

20

Tolidindiisocyanat, oder Gemische der genannten Isocyanate eingesetzt werden.

16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die
5 Polyisocyanate a) durch Einbau von Urethan-, Allophanat-, Harnstoff-, Biuret-, Uretdion-, Amid-, Isocyanurat-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Oxadiazintron- oder Iminooxadiazindion-Strukturen modifiziert wurden.
- 10 17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyisocyanate a) durch Einbau von Urethan-, Allophanat-, Uretdion-, Carbodiimid-, Uretonimin-, Biuret- oder Iso-
cyanurat-Strukturen modifiziert wurden.
- 15 18. Polyurethan-Schaumstoff, herstellbar nach einem der Ansprüche 1 bis 17.
19. Polyolmischung zur Herstellung von Polyurethan-Schaumstoffen, enthaltend mindestens ein Acrylatpolyol und mindestens einen
20 Polyetheralkohol oder einen Polyesteralkohol.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05935

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08G18/40 C08G18/62 C08G18/76

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CH 426 252 A (BASF AG) 15 December 1966 (1966-12-15) page 1, line 38 -page 4, line 31 examples 1,10 ---	1-15,18, 19
X	US 3 284 415 A (HORVATH JACK W) 8 November 1966 (1966-11-08) example 1 column 1, line 9 -column 3, line 54 examples 1,3,7 ---	1-7,15, 18
X	DE 35 01 857 A (BAYER AG) 24 July 1986 (1986-07-24) page 28, line 22 -page 30, line 12 page 22, line 6 - line 21 ---	19 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 September 2003

Date of mailing of the international search report

17/09/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/05935

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P , X	WO 02 070579 A (LUTTER HEINZ-DIETER ; BASF AG (DE); BINDER HORST (DE); BRUCHMANN BE) 12 September 2002 (2002-09-12) the whole document -----	1-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP 03/05935

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
CH 426252	A 15-12-1966	BE FR GB NL US	634494 A 1368371 A 1042478 A 294871 A 3314901 A	31-07-1964 14-09-1966 18-04-1967
US 3284415	A 08-11-1966	NONE		
DE 3501857	A 24-07-1986	DE EP JP US	3501857 A1 0190560 A2 61168616 A 4732960 A	24-07-1986 13-08-1986 30-07-1986 22-03-1988
WO 02070579	A 12-09-2002	DE WO	10110553 A1 02070579 A1	12-09-2002 12-09-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationaler Recherchenbericht

PCT/EP 03/05935

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/40 C08G18/62 C08G18/76

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CH 426 252 A (BASF AG) 15. Dezember 1966 (1966-12-15) Seite 1, Zeile 38 -Seite 4, Zeile 31 Beispiele 1,10 ---	1-15,18, 19
X	US 3 284 415 A (HORVATH JACK W) 8. November 1966 (1966-11-08) Beispiel 1 Spalte 1, Zeile 9 -Spalte 3, Zeile 54 Beispiele 1,3,7 ---	1-7,15, 18
X	DE 35 01 857 A (BAYER AG) 24. Juli 1986 (1986-07-24) Seite 28, Zeile 22 -Seite 30, Zeile 12 Seite 22, Zeile 6 - Zeile 21 ---	19 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10. September 2003

17/09/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Internationales Recherchezeichen

PCT/EP 03/05935

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 02 070579 A (LUTTER HEINZ-DIETER ; BASF AG (DE); BINDER HORST (DE); BRUCHMANN BE) 12. September 2002 (2002-09-12) das ganze Dokument -----	1-19

INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Patentzeichen

PCT/EP 03/05935

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CH 426252	A 15-12-1966	BE 634494 A FR 1368371 A GB 1042478 A NL 294871 A US 3314901 A	31-07-1964 14-09-1966 18-04-1967
US 3284415	A 08-11-1966	KEINE	
DE 3501857	A 24-07-1986	DE 3501857 A1 EP 0190560 A2 JP 61168616 A US 4732960 A	24-07-1986 13-08-1986 30-07-1986 22-03-1988
WO 02070579	A 12-09-2002	DE 10110553 A1 WO 02070579 A1	12-09-2002 12-09-2002